

**MANUFACTURE OF FINE-GRAINED SILICON DIOXIDE**

Patent Number: JP59223217  
Publication date: 1984-12-15  
Inventor(s): MITANI YOSHIO; others: 03  
Applicant(s): TOKUYAMA SODA KK  
Requested Patent: ☐ JP59223217  
Application Number: JP19830095829 19830601  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B33/113  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To manufacture fine-grained SiO<sub>2</sub> having a sharp particle size distribution by feeding gases each having a specified composition to a concentric double-tubed burner when a volatile Si compound is decomposed in a flame at a temp. above m.p. of SiO<sub>2</sub>.

**CONSTITUTION:** A volatile Si compound, an inflammable gas and a gas contg. oxygen are fed to the central tube of a concentric double-tubed burner, and the inflammable gas is fed to the jacket tube. The gases are spouted from the burner to form a stable and short flame, and the volatile Si compound is decomposed in the flame at a temp. above the m.p. of SiO<sub>2</sub>. By this method, fine-grained SiO<sub>2</sub> having a sharp particle size distribution can be manufactured.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TRANSLATION OF PATENT NO. 59-223217

METHOD OF PRODUCTION OF FINE SILICA

1. NAME OF THE INVENTION.

Method of production of fine silica.


2. RANGE OF THE PATENT.

1. The patent is for a method of production of fine silica which makes use of a concentric double tube burner where a flammable gas is supplied to the outer tube and a mixture of a silicon compound, a flammable gas, and an oxygen containing gas is supplied to the inner tube when decomposing volatile silicon compounds in a flame at temperatures above the melting point of  $\text{SiO}_2$ .
2. The silicon compound mentioned above in 1 is  $\text{SiCl}_4$ .
3. The flammable gas above is  $\text{H}_2$ .
4. The angle of the mouth of the outer tube is between 60 and 85 degrees to that of the inner tube.
5. The rate of flow of the gas at the mouth of the outer tube must be equal to, or faster than the rate of flow of the gas mixture at the mouth of the inner tube.

3. DETAILS OF THE METHOD OF PRODUCTION

This invention concerns the method of production of fine silica by causing a reaction and decomposing volatile silicon compounds in flame. It is especially concerned with producing fine silica with a narrow distribution in granule size at high reaction temperature.

Many methods have been proposed to produce fine silica by the so-called dry method where volatile silicon compounds



such as halogenated silicon are decomposed in a flame. For example, in patent No. 47-46274, researchers discuss a method of production of silicon dioxide which is subdivided (made fine) by providing halogenated silicon along with an oxygen containing gas and a flammable gas, especially which contains or forms hydrogen, to the flame continuously at a temperature below the melting point of silicon dioxide which was subdivided at temperatures between 700 and 1400 degrees C.

The inventors of the method discussed here also have carried out extended research concerning methods of production of fine granular silica in which halogenated silicon is decomposed in a flame. As a result of this research, we have discovered that silicon dioxide of the desired relative surface area can be easily obtained by decomposing halogenated silicon at a temperature range higher than the melting point of silicon dioxide. However, in the case when one decomposes halogenated silicon in a flame at these types of high reaction temperatures, the silicon dioxide produced has the tendency to undergo non-uniform flight (heat history) due to the size and instability of the burner flame, and, as a result, it is impossible to maintain narrow limits on the distribution of the size of the silicon granules produced.

Therefore, the main goal of this invention is to decompose halogenated silicon in a flame at a high reaction temperature and produce fine silica which has a narrow distribution in granule size. We discovered that one can reach the above goal and form a short, stable, high temperature flame by using a

concentric double burner, supplying each tube with its own specific gas mixture.

In this production method, to obtain fine silica which is highly transparent and dispersible and to be able to adjust the relative surface area at will within a range of 50 to 500 M<sup>2</sup>/g, it is necessary to decompose volatile silicon compounds in a flame at flame temperature above the melting point of SiO<sub>2</sub>. Of course, when one decomposes volatile silicon compounds in a flame at flame temperatures below the melting point of SiO<sub>2</sub>, one still obtains fine granular silicon dioxide which has a relative surface area similar to that stated above, but it will have extremely poor transparency and dispersibility characteristics.

With this invention, the outcome of the method of forming the decomposition temperature of the volatile silicon compounds at a temperature higher than the melting point of silicon dioxide is generally decided by the constituents and delivery temperature of the gas that forms the flame along with the silicon compounds. In other words, the percentages of gas components such as volatile silicon compounds, flammable gases, oxygenated gases, and, according to necessity, inflammable gases, are predetermined to form a flame which has the temperature desired for the reaction, and these gas mixtures pass through the burner to ignite in the reaction chamber.

Halogenated silicons such as trichloro-silane (trichloro-silan (SiCl<sub>3</sub>)), and (di-chloro-silan (SiCl<sub>2</sub>)) are preferred for

the volatile silicon compounds to be used in this invention, but organic halogenated silicon compounds such as (tri-methal-chloro-silan) can also be used. Also, for the flammable gas, hydrogen, which produces water upon combustion, or other hydrogen containing gases are preferred, but methane, propane gas, coal gas, natural gas, oil refined gas, etc. can also be used. The term "oxygen containing gas" refers to oxygen, common air etc. For the noncombustible gas, nitrogen, carbon dioxide, argon gas, etc are generally used.

Up until the present, generally fine silica has been obtained by combustion of gaseous four salt (ed) silicon compounds with hydrogen and common air. In the case of this invention also, gaseous four salt (ed) silicon, hydrogen, and common air are used with the addition of a oxygen gas to maintain the desired flame temperature. Alternatively, it is recommended that the four salt (ed) silicon be used with a gas mixture of 1: hydrogen and oxygen 2: hydrogen, oxygen and argon 3:hydrogen, propane, air, oxygen etc. Also, it is generally necessary to preheat the above gas mixtures to 300 degrees C in order to obtain the desired high reaction temperature.

For this invention, it is extremely important to use a concentric double burner and to form the flame by supplying the inner tube with the mixture of a silicon compound, a flammable gas, an oxygen containing gas, and the outer tube with a flammable gas, and, when necessary, an oxygen containing gas, in order to obtain fine silica of a limited size distribution. In other words, in this burner, the raw ingredient

gas mixture forms a short stable flame slightly removed from the burner tip due to the effect of the flammable gas that is supplied to the outer tube. It is construed that fine silica of a limited size distribution is obtained because this type of flame makes a contribution towards uniformitization of the amount of time spent in the high temperature zone by the silicon dioxide which is formed by the decomposition of the raw silicon compound at high flame temperature.

It should be noted that the use of a double burner is not unknown when producing fine silica from volatile silicon compounds, flammable gas, and oxygen containing gas. For example, in patent no. 36-3359, a production method is illustrated where air and other refined gases are expelled from the outer tube in order to prevent the deposit of silica on the burner tip. In fact, all previous production methods that made use of a double burner did so for the purpose of preventing the formation of this type of deposit, and thus had a totally different purpose from that of this invention, which is to produce fine silica with a narrow size distribution. In other words, in addition to the use of a double burner, this production method also requires that the flame temperature be stabilized above the melting point of silicon dioxide.

Any type of known double burner can be used for this production method as long as the prescribed gas mixtures can be supplied to the correct tubes and a short stable flame can be formed. Generally, concentric double burners with a circular gap(s) (slit(s)) constructed into the end of the burner mouth of

the inner tube are to be preferred. For this production method, the length of the flame formed from the burner's center tube supplied with a mixture of volatile silicon compounds, a flammable gas, and a oxygen containing gas should be shortened to  $3/4$  of it's original length or less by the addition of a flammable gas, and, when needed, an oxygen containing gas, to the outer tube. To obtain this flame shortening effect, the width of the slit(s) in the outer tube of the double burner should generally be designed to be within the limits of  $1/200$  and  $1/5$  of the diameter of the inner tube. Also, it is preferable to design the angle of the slit exit(s) of the outer tube to be within the limits of 65 and 85 degrees relative to the inner tube (perpendicular). Furthermore, in order to shorten the flame as described above, it is generally necessary to maintain a flow velocity of above 20, or sometimes above 30, m/sec. at the burner exit for the gas mixture of flammable and oxygen containing gases supplied to the outer tube of the burner.

Using this production method, it is possible to obtain fine silica with a limited size distribution, which has a small, relatively uniform, floc diameter upon dispersion. Of course, this method also prevents the formation of deposits on the burner mouth.

#### 4. AN EXAMPLE OF APPLICATION

A concentric double burner which consisted of outer tube (Secondary Burner) with a 70 degree exit angle attached to a 25 UNIT tube (Primary Burner) was used. The width of the slit(s) of both burners was 2.5 UNITS. The test application was

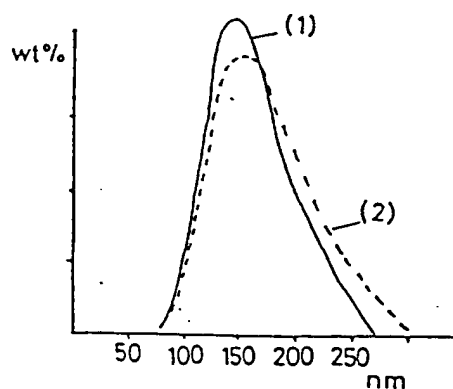
performed with the burner attached to the upper portion of a reaction chamber (tube) which had a product removal door in it's lower portion.

The first burner was supplied with a mixture of  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and an inert gas at a velocity of 30 m/sec., and the second burner was supplied with a mixture of  $\text{H}_2$  and air to form a 1900 degree C flame. The amount of each gas supplied was as follows:  $\text{SiCl}_4$  - 5.9  $\text{m}^3/\text{hr.}$ ,  $\text{H}_2$  - 15.3  $\text{m}^3/\text{hr.}$ ,  $\text{O}_2$  - 9.2  $\text{m}^3/\text{hr.}$ , inert gas 22.6  $\text{m}^3/\text{hr.}$

The silica produced was gathered by standard methods, and, after the removal of acid, it was dispersed in water, and measurements were taken of distribution of the diameter of the flocs (cohesive granuals). The results of these measurements are illustrated in diagram 1 as 1.

Then, the secondary burner was removed and the application was repeated with just the primary burner in operation. The results of the measurement of the silica thus produced are shown in figure 1 as 2.

第 1 图





⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59—223217

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/113

識別記号

庁内整理番号  
7059—4G

③ 公開 昭和59年(1984)12月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑥ 微細粒子状二酸化珪素の製造方法

下松市大字末武上1822番地の1

① 特 願 昭58—95829

⑦ 発 明 者 平島孝則

新南陽市富田165番地の3

② 出 願 昭58(1983)6月1日

⑧ 発 明 者 椎木和彦

徳山市大字久米348番地の1

⑨ 発 明 者 美谷芳雄

徳山市下一の井手5611番地の1

⑩ 出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号

⑪ 発 明 者 石川政利

明 細 書

1. 発明の名称

微細粒子状二酸化珪素の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 揮発性の珪素化合物を火焰中において、二酸化珪素の融点より高い火焰温度で分解するに際し、同心二重管バーナーを用いて、該二重管バーナーの中心管に珪素化合物、可燃性ガスおよび酸素含有ガスを供給し、かつ外管に可燃性ガスを供給することを特徴とする微細粒子状二酸化珪素の製造方法。
- 2) 珪素化合物が四塩化珪素である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- 3) 可燃性ガスが水素ガスである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- 4) 同心二重管バーナーの中心管出口に対して、外管の出口角度が $60^{\circ} \sim 80^{\circ}$ である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- 5) 外管出口のガス流速が中心出口のガス流速と同等またはそれ以上である特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

図 第 1 項 記 載 の 製 造 方 法 。

3. 発明の詳細な説明

本発明は揮発性の珪素化合物を火焰中で分解反応させて微細粒子状の二酸化珪素を製造する方法に関し、詳しくは高い反応温度において特に粒度分布のシャープな微細粒子状二酸化珪素を製造する方法に関する。

ハロゲン化珪素など揮発性の珪素化合物を火焰中で分解反応させる、いわゆる乾式法については、種々の方法が提案されている。例えば、特許昭47-46274号公報には、ハロゲン化珪素を可燃性の、または水素を含有するかまたは水素を形成するガスおよび酸素を含有するガスと共に、 $700 \sim 1400^{\circ}\text{C}$ の範囲内の部分された二酸化珪素の融点以下の温度で連続的に供給することによって、部分された二酸化珪素の製造が開示されている。

本発明者らもハロゲン化珪素を火焰中で分解反応する微細粒子状二酸化珪素の製造に関して

創案研究を重ねてきた。その結果、二酸化窒素の融点より高い温度範囲においてハロゲン化窒素を分解反応させることにより、特に分散性および透明性に優れた微細粒子状二酸化窒素を所望の比表面積で容易に得られることを見出した。しかしながら、かかる高い反応温度においてハロゲン化窒素を火焰中で分解する場合には、一般にバーナー口からの火焰が不安定で長大になるため、生成した二酸化窒素が不均一な滞留（熱履歴）を受け易く、得られる微細粒子状二酸化窒素の粒度分布が狭い範囲に維持されない結果を齎す。

したがって、本発明の立たる目的はハロゲン化窒素を火焰中で高い反応温度において分解し、特に粒度分布がシャープな（狭い）範囲である微細粒子状二酸化窒素を製造することにある。本発明者らはかかる目的を達成するために創案開発を進めた結果、同心状二重管バーナーを用い且つそれぞれ特定した組成のガスを供給、噴出させることにより、安定した高温の強い火焰

を形成することを知見して、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明は揮発性の窒素化合物を火焰中において二酸化窒素の融点より高い温度で分解するに際し、同心二重管バーナーの中心管に窒素化合物、可燃性ガスおよび酸素含有ガスを供し、かつ外管に可燃性ガスを供給することを特徴とする微細粒子状二酸化窒素の製造方法である。

本発明においては比表面積を50～500 m<sup>2</sup>/gの範囲で任意に調節して、特に分散性および透明性が良好な微細粒子状の二酸化窒素を得るために、揮発性の窒素化合物を火焰中において二酸化窒素の融点より高い温度で分解することが必要である。因みに、揮発性の窒素化合物を二酸化窒素の融点以下の火焰温度で分解した場合には、上記と同様の比表面積を有する微細粒子状の二酸化窒素が得られるが、該二酸化窒素の分散性および透明性が極めて不良である。

本発明において、揮発性の窒素化合物の分解温度を二酸化窒素の融点より高く形成する方法

は、一般に窒素化合物と共に火焰を形成するガス組成およびそのガス供給温度によって決定される。即ち、所定の反応温度を有する燃焼火焰が形成されるように、揮発性の窒素化合物、可燃性ガス、酸素含有ガス、必要に応じて不燃性ガスとの原料ガス組成を予め決定し、それらの混合ガスをバーナーを経て反応室内で燃焼する方法が採用される。

本発明で用いられる揮発性の窒素化合物としては、例えば四塩化窒素トリクロルシラン、ジクロルシランなどのハロゲン化窒素が好ましく、そのほかトリメチルクロルシランなどの有機ハロゲン化窒素化合物も採用できる。また、可燃性ガスとしては特に燃焼して水を生成する水素ガス、または水素含有ガスが好ましく、メタン、プロパンガス、石炭ガス、天然ガス、石油精製ガスなども用いられる。酸素含有ガスとは酸素または空気等を含めて意味する。不燃性ガスとしては、例えば窒素ガス、炭酸ガス、アルゴンガスなどが一般に用いられる。

従来、一般には四塩化窒素を供化して水素ガスおよび空気と共に、火焰中で燃焼することによって微細粒子状の二酸化窒素が得られている。本発明においても、かかる四塩化窒素、水素ガスおよび空気を用いて、所定の高い火焰温度を形成するために、さらに酸素ガスを併用する方法、あるいは四塩化窒素と水素ガス-酸素ガス、水素ガス-酸素ガス-アルゴンガス、水素ガス-プロパンガス-空気-酸素ガスなどの組成ガスと共に用いることも推奨される。また、上記の原料ガスを一般に～300℃の温度に予熱することによって、所定の高い反応温度を形成することも出来る。

次に、本発明においては同心二重管バーナーを用いて、該二重管バーナーの中心管に窒素化合物、可燃性ガスおよび酸素含有ガスを供給すると共に、外管に可燃性ガスおよび必要に応じて酸素含有ガスを供給して、火焰を形成することが特に粒度分布の揃った（シャープな）微細粒子状の二酸化窒素を得るために極めて重要で

ある。即ち、本発明の二重管バーナーにおいて、中心管に供給された原料ガスは、外管管に供給された可燃性ガスの助燃により、バーナーチップから偏かに燃れて安定した短い形質の火焰を形成する。かかる火焰は原料の炭素化合物から高い火焰温度で分解して生成する二酸化炭素の高濃度領域への滞在時間の均一化に寄与するため、粒度分布の揃った微細粒子状の二酸化炭素を得ることが出来るものと推測される。

従来、揮発性の炭素化合物、可燃性ガスおよび酸素含有ガスから微細粒子状二酸化炭素を製造するに際して、二重管バーナーを用いることは公知である。例えば、特公昭56-5559号公報には、バーナー口に生成二酸化炭素の付着物（いわゆるヒグの形成）を防止する目的で、二重管バーナーの外管管から、特に空気等の洗滌ガスを送出させることが開示されている。しかしながら、従来の二重管バーナーを用いる微細粒子状二酸化炭素の製造は、上記したようにバーナー口におけるヒグ生成の防止が目的であ

り、本発明 粒度分布の揃った微細粒子状二酸化炭素を製造する方法とは目的を異にする。即ち、本発明の二重管バーナーを用いると共に、二酸化炭素の融点より高い火焰温度を製造することにより、粒度分布の揃った微細粒子状二酸化炭素を製造する方法であり、従来法と本質的に異なるものである。

本発明における同心二重管バーナーは、従来から公知の二重管バーナーでも特に制限なく用いられ、中心管および外管管にそれぞれ所定の組成ガスを供給して、安定した短かい火焰を形成できるものであればよい。一般には中心管のバーナー口の縁部に環状の隙間（スリット）を形成した同心二重管が好ましく用いられる。本発明においては、揮発性の炭素化合物、可燃性ガスおよび酸素含有ガスを供給してバーナーの中心管より形成される火焰の長さが、外管管に可燃性ガスおよび必要に応じて酸素含有ガスを供給することにより、短火焰の長さを約  $3/4$  以下に短縮することが好ましい。そのために、

本発明の同心二重管バーナーにおける外管管のスリット巾は、中心管の径に対して一般に  $1/200 \sim 1/5$  の範囲に設計し、また該外管管のスリット出口の角度は中心管（垂直）に対して一般に  $65 \sim 85^\circ$  の範囲に設計することが好ましい。さらに、上記の如く火焰の長さを短縮するためには、外管管に供給した可燃性ガスおよび酸素含有ガスのバーナー出口における流出速度を一般に  $20 \text{ m/sec}$  以上しくは  $80 \text{ m/sec}$  以上に実施することが望ましい。

かくして、本発明により得られる微細粒子状二酸化炭素は粒度分布が狭い（シャープで）、ひいては分散液中における凝集粒子径を小さく、かつ凝集粒子の粒度分布を揃えることができる。即ち、本発明の同心二重管バーナーには、ヒグ生成の防止効果も同時に発揮される。

#### 実施例1

2.5mmφの単一管（1次バーナー）に、出口角度が  $70^\circ$  の外管管（2次バーナー）を取り付けた二重管バーナーを用いた。なお、1次バーナーと2次バーナーのスリット巾は2.5mmである。下部に生成物の取出口を有する反応管の上部に、上記の二重管バーナーを設置して実施した。

1次バーナーには  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  および不活性ガスを流速  $30 \text{ m/sec}$  で供給し、2次バーナーには  $\text{H}_2$  および空気を混合して流速  $30 \text{ m/sec}$  で供給して、 $1900^\circ\text{C}$  の火焰を形成させた。それぞれ上記ガスの供給量は  $\text{SiCl}_4$   $5.9 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、 $\text{H}_2$   $15.8 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、 $\text{O}_2$   $9.2 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、不活性ガス  $22.6 \text{ m}^3/\text{hr}$  である。

生成したシリカ（二酸化炭素）を公知の方法で捕集、脱酸後、水中分散して凝集粒子径の粒度分布を測定した。その結果を第1図の(1)として示した。

なお、上記において2次バーナーを用いずに、単一管バーナーのみによって同様に実施した結果、

得られたシリカ凝集粒子の粒度分布を第1図の図として示した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において得られたシリカの粒度分布を示す。

第1図

発明者  
徳山重工業株式会社

